

MECANISMOS DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA MEMBRANA DE ABPBI

L. A. Diaz¹, H. R. Corti²

¹ INTI Procesos Superficiales, ² CNEA-CAC- Grupo de Celdas de combustible

ldiaz@inti.gob.ar

OBJETIVO

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) como los electrolizadores utilizan en la actualidad una membrana de Nafion teniendo que afrontar diversas desventajas, tales como el alto costo, la disminución de conductividad a temperaturas superiores a 100° C y su degradabilidad.

En este trabajo se han caracterizado membranas de PBI (poli(2,2'-p-(fenileno)-5,5'-bibenzimidazol) y ABPBI (poli(2,5)-benzimidazol) preparadas por distintos métodos de casting. El PBI es un polímero comercial, mientras que ha sido sintetizado el ABPBI. Se ha estudiado también la membrana comercial entrecruzada de ABPBI (Fumapem A de FumaTech Inc.). Estos polímeros soportan altas temperaturas y si bien son neutros pueden doparse con ácido fosfórico y ser capaces de conducir protones.

El objetivo principal de éste estudio se sustenta en **determinar la conductividad eléctrica de membranas de PBI y ABPBI en función de la temperatura y del contenido de agua, como así también el estudio del mecanismo de conductividad de las membranas de ABPBI.** Finalmente extraer conclusiones acerca del posible reemplazo de Nafion por PBI o ABPBI en celdas PEM de alta temperatura y la posibilidad de ser utilizadas en electrolizadores ácidos de alta temperatura.

DESCRIPCIÓN

Se sintetizó el polímero de ABPBI y de acuerdo a la temperatura de preparación del film, se las nombra como ABPBI – AT, lo que indica que se conformaron a temperaturas superiores a los 170°C y ABPBI – BT, cuya temperatura de preparación es cercana a los 0°C. La membrana comercial adquirida se denomina como ABPBI – C. Todas las membranas, tanto las de PBI como las de ABPBI fueron dopadas en ácido fosfórico 10,6 M, por un periodo de 3 días. Y se determinó el grado de dopado (λ_a) de las mismas.

$$\lambda_a = \frac{n_a}{uap}$$

Donde n_a , es el número de moles de ácido sorbido por la membrana y uap es la unidad activa del polímero, la cual representa al número de moles por anillo imidazol.

En la Tabla 1, se especifica los valores de grado de dopado obtenido

Tabla 1: Grado de dopado alcanzado en H₃PO₄ 10,6 M a 25°C.

Membrana	λ_a
ABPBI – BT	2,5
ABPBI – AT	2,8
ABPBI – C	1,55
PBI	1,9

Considerando que durante el proceso de dopado de ácido, las membranas actúan según el mecanismo de sorción de muti-capa y aplicando la teoría de interacción de Scatchard, se determina que existe una única molécula de ácido fuertemente unida al anillo imidazol de las membranas de ABPBI ($\lambda_a' \approx 1$)

La conductividad protónica se midió por el método de impedancia (AC) en celdas de dos y cuatro electrodos, a fin de comprobar la isotropicidad de las membranas. Las membranas fueron equilibradas a una a_w conocida y se controló la temperatura durante la medida.

Se compararon los valores de conductividad eléctrica específica a $a_w=0,33$ de las membranas de ABPBI (Figura 1) preparadas por distintos métodos, salvo la membrana ABPBI – C que dopada en ácido fosfórico 14,9 M y a $a_w=0,28$. Sólo para el caso de membranas de ABPBI – Et se incluyen los valores de conductividad para $a_w=0,55$.

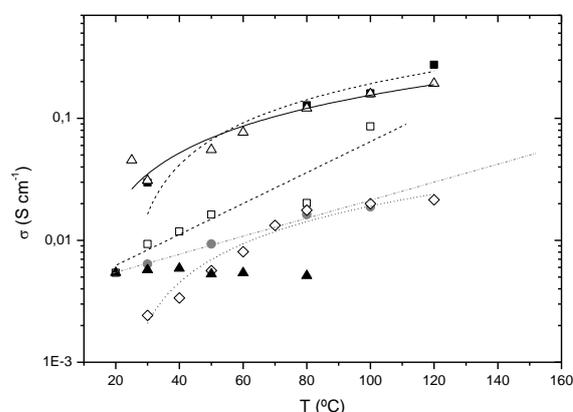


Figura 1: Comparación de las membranas de ABPBI y PBI a $a_w=0,33$: (□) ABPBI – BT ($\lambda_a = 2,5$); (●) ABPBI – HT ($\lambda_a = 2,8$); (▲) ABPBI – C ($\lambda_a = 1,55$); (△) ABPBI – C ($\lambda_a = 3,1$); (◇) PBI ($\lambda_a = 1,9$) y a $a_w=0,55$ (■) ABPBI – BT ($\lambda_a = 2,5$)

Se observa que a $a_w=0,33$ la membrana de ABPBI – C dopada a 14,9 M ($\lambda_a = 3,1$), tiene mayor conductividad eléctrica que los polímeros lineales. Sin embargo, a $a_w= 0,5$ la membrana de ABPBI – BT ($\lambda_a = 2,5$) iguala la conductividad de la membrana entrecruzada. Entre los polímeros lineales, a $a_w=0,33$, la membrana de ABPBI – BT tiene mayor conductividad eléctrica que el ABPBI – AT y éste a su vez que el PBI.

En la Figura 2 se comparan los valores de conductividad específica de las membranas preparadas con polímeros lineales de PBI y ABPBI a $a_w=1$.

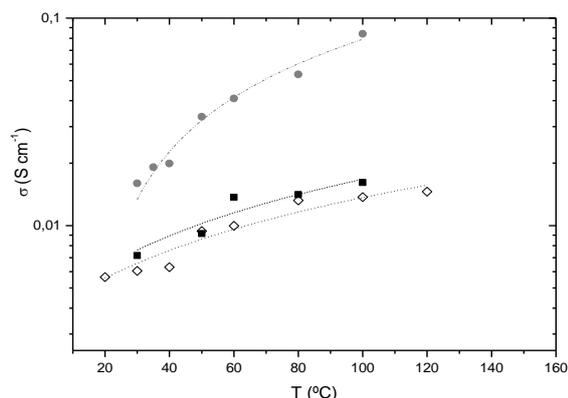


Figura 2: Comparación de las membranas de ABPBI y PBI a $a_w=1$, (■) ABPBI – Et ($\lambda_a = 2,5$); (●) ABPBI – HT ($\lambda_a = 2,8$); (◇) PBI ($\lambda_a = 1,9$).

Puede observarse que en estas condiciones de alta actividad de agua la membrana de ABPBI – AT tiene una mayor conductividad que el resto de los polímeros lineales. El ABPBI – BT y el PBI tienen valores muy cercanos a esta actividad de agua. **Es claro que la conductividad de las membranas de ABPBI – BT tiene un máximo y éste es $a_w=0,55$**

Según He et al. [1] las moléculas de ácido responsables de la conductividad de la membrana de PBI, son aquellas que se no se encuentran fuertemente ligadas al polímero, ya que éstas quedan ocluidas y con poca incidencia en el mecanismo de conductividad. Con el objetivo de comprobar si ésta conclusión es válida para alguna de las membranas de ABPBI preparadas, se calcularon las concentraciones del ácido dentro de las membranas, teniendo en cuenta el ácido sorbido (λ_a) y el agua sorbida (λ_w) a 30 °C. Por otro lado se calculó también la concentración del ácido interno si se desprecia las moléculas de H_3PO_4 fuertemente ligadas al ABPBI, es decir que al valor de λ_a se le resta el valor de $\lambda_a^I = 1,02$. Estos resultados se muestran en la Figura 3, teniendo en cuenta el comportamiento de la conductividad del ácido fosfórico en

solución [2], se compara con la conductividad del ácido sorbido por las membranas de ABPBI, para corroborar que moléculas contribuyen al mecanismo de conductividad dentro del polímero.

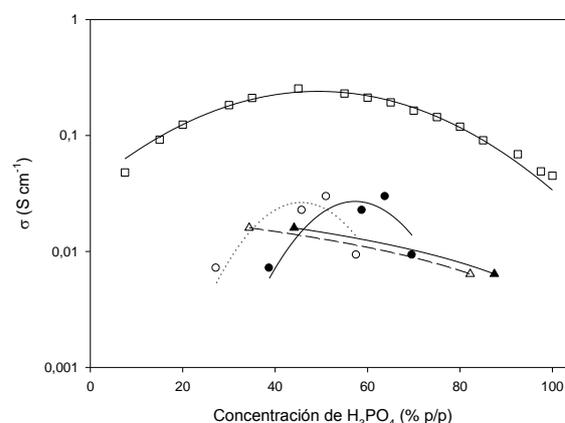


Figura 3: Conductividad en función de la concentración del ácido fosfórico, (□) ácido fosfórico en solución [2], (●) ABPBI – BT ($\lambda_a = 2,5$); (○) ABPBI – BT ($\lambda_a - \lambda_a^I = 1,48$); (△) ABPBI – AT ($\lambda_a = 2,8$); (▲) ABPBI – HT ($\lambda_a - \lambda_a^I = 1,78$).

Si se calcula la concentración de ácido dentro de la membrana ABPBI – BT teniendo en cuenta sólo λ_a el máximo de conductividad de ésta membrana no coincide con el máximo de conductividad del ácido en solución. Sin embargo, cuando los cálculos se realizan teniendo en cuenta $\lambda_a - \lambda_a^I$, el máximo de ambas curvas coinciden. Realizando el mismo análisis que para las membranas de ABPBI – AT, teniendo en cuenta sólo λ_a , la concentración obtenida se asemeja a la concentración de ácido en solución a la cual se encuentra el máximo de conductividad, pero cuando se tiene en $\lambda_a - \lambda_a^I$, hay un corrimiento y el valor de concentración se aleja del máximo de la curva. Se puede intuir, que las moléculas de ácido con mayor responsabilidad de la conductividad del polímero ABPBI – BT son aquellas que se no se encuentran fuertemente ligadas, mientras que para las membranas de ABPBI – AT todas las moléculas de ácido sorbidas, como las moléculas de agua ligadas al polímero, contribuyen a la conductividad.

RESULTADOS

Debido a la morfología polimérica adquirida por cada tipo de membrana existe una clara diferencia en la conductividad y en el mecanismo de conductividad de Grotthus donde se ve favorecido en las membranas de ABPBI – BT, siendo la más promisoría a reemplazar a Nafion.

[1] R. He, Q. Che, B. Sun, Fibers and Polym.; 9 (2008) 679 – 684.

[2] E. N. Tsurko, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat, J. Solution Chem.; 28 (1999) 973 – 999